

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-064419

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 21/205
H01L 29/205

(21)Application number : 07-218861

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1995

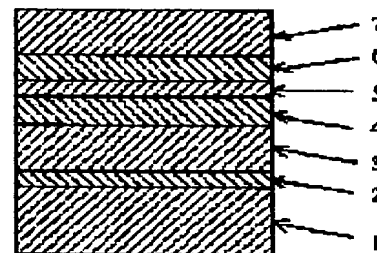
(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI
ONO YOSHINOBU
TAKADA TOMOYUKI

(54) III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR AND LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a III-V compound semiconductor having high luminance and light emitting performance and a light emitting element of a visible or ultraviolet region using the same.

SOLUTION: A semiconductor element of a laminated structure that a light emitting layer 5 is sandwiched between two layers 4 and 6 having larger band gaps than that of the layer 5 and further the outside is sandwiched between an n-type layer 3 and a P-type layer 7 of III-V compound semiconductor represented by the general formula $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (where $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.002 \leq z \leq 0.10$). This is laminated on a substrate 1 via a buffer layer 2 to form a light emitting element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

[Claim(s)]

[Claim 1] In the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices containing the laminated structure which two layers to which it has the layer of p mold and the layer of n mold, and a luminous layer is arranged among both layers, and has a bigger band gap than a luminous layer on both sides of a luminous layer come to touch The layer of these p molds is the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$. And the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices characterized by coming to dope p mold dopant.

[Claim 2] The 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices according to claim 1 with which the layer of p mold consists of two or more layers, and the layer nearest to the layer of n mold among these two or more layers is characterized by being the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x \text{Ga}_y \text{Al}_z \text{N}$.

[Claim 3] The 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices according to claim 1 or 2 with which thickness of a luminous layer is characterized by 5A or more being 500A or less.

[Claim 4] The 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices according to claim 1, 2, or 3 characterized by each concentration of each element of Si, germanium, Mg, Zn, and Cd which are contained in a luminous layer being three or less [$1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$].

[Claim 5] The light emitting device characterized by using the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices according to claim 1, 2, 3, or 4.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the light emitting device in visible or an ultraviolet-rays field which used a 3-5 group compound semiconductor and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thing using the 3-5 group compound semiconductor conventionally expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ as blue light emitting diode (it may be hereafter described as LED) is used. Since this compound semiconductor is a direct transition mold, its luminous efficiency is useful as a charge of short wavelength light emitting device material especially from the ability to emit [a high thing and] light on the wavelength from yellow to purple and an ultraviolet-rays field by the InN mixed-crystal ratio (x values).

[0003] Using the structure where two layers which a luminous layer is arranged between the semi-conductor layers of p mold and n mold, and have a bigger energy gap than a luminous layer on both sides of a luminous layer as an approach of raising the luminous efficiency of a light emitting device come to touch, and the so-called double hetero structure is known widely. The engine performance of the component of double hetero structure is influenced [big] by the electrical characteristics and crystal quality of p mold and n type layer. Especially the compound semiconductor of p mold must dope p mold dopant to about [10^{19}cm^{-3}] and the high concentration beyond it, in order to obtain three or more [10^{18}cm^{-3}] high p mold carrier concentration practically needed for a light emitting device, since the rate of activation of p mold dopant is low. However, there was a case where deterioration of crystal quality was caused, by performing such a high concentration dope. Moreover, since 2 group elements which are p mold dopants generally used to this compound semiconductor, such as Mg and Zn, had the strong inclination diffused in a crystal and the raw material of these dopants had high reactivity with growth equipment, it was difficult to form the steep doping profile in a junction interface. According to these causes, there was a problem that it was difficult to produce a light emitting device with high luminous efficiency using this compound semiconductor.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in the thing which used the 3-5 group compound semiconductor and this which can

raise the brightness of a light emitting device, and luminous efficiency and for which visible or the light emitting device in an ultraviolet-rays field is offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] When this invention persons saw these problems and the p mold 3-5 group compound semiconductor layer of a specific AlN mixed-crystal ratio was variously used about the light emitting device using a 3-5 group compound semiconductor as a result of examination, they found out that brightness and luminous efficiency improved and resulted in this invention.

[0006] Namely, this invention has the layer of [1] p mold, and the layer of n mold, and a luminous layer is arranged among both layers. In the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices containing the laminated structure to which two layers which have a bigger band gap than a luminous layer come to touch the both sides of a luminous layer The layer of these p molds is the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$. And the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices characterized by coming to dope p mold dopant is started. Moreover, the layer of p mold consists of two or more layers, and this invention requires the layer nearest to the layer of n mold among these two or more layers for the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices given in [2] [1] characterized by being the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$. Furthermore, this invention is [3] above [1] or [2]. The light emitting device characterized by using the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of a publication is started. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0007]

[Embodiment of the Invention] as the manufacture approach of a 3-5 group compound semiconductor -- molecular beam epitaxy (it may be hereafter described as MBE) -- law and organic metal vapor growth (it may be hereafter described as MOVPE) -- law and hydride vapor growth (it may be hereafter described as HVPE) -- law etc. is used. Among these, the MOVPE method is an approach of heating the substrate placed during ordinary pressure or reduced pressure, supplying the organometallic compound containing 3 group element, and the raw material containing 5 group element in the state of a gaseous phase, carrying out a pyrolysis reaction on a substrate, and growing up the compound

JP-09-64419

semiconductor film. This MOVPE method is useful at the point that it is a large area and this uniform and quality 3-5 group compound semiconductor can be grown up.

[0008] The following raw materials can be used for manufacture of the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention by the MOVPE method. As 3 group raw materials, it may be described as trimethylgallium $[(CH_3)_3Ga]$ and Following TMG.] It may be described as triethylgallium $[(C_{two\ H5})_3Ga]$ and Following TEG.] It may be described as trialkyl gallium; $[(CH_3)_3\text{ Trimethylaluminum aluminum}]$ triethylaluminum $[(C_{two\ H5})_3\text{ aluminum}]$ expressed with general formula $R_1 R_2 R_3 Ga$ ($R_1, R_2,$ and R_3 show a low-grade alkyl group here.) of **, and Following TEA.] It may be described as trialkylaluminium; trimethylamine ARAN $[(CH_3)_3 N:AlH_3]$; trimethylindium $[(CH_3)_3 In]$ expressed with general formula $R_1 R_2 R_3\text{ aluminum}$ ($R_1, R_2,$ and R_3 are the same as the aforementioned definition here.), such as triisobutylaluminum $[(i-C_{four\ H9})_3\text{ aluminum}]$, and Following TMI.] The trialkyl indium expressed with general formula $R_1 R_2 R_3 In(s)$ ($R_1, R_2,$ and R_3 are the same as the aforementioned definition here.), such as triethylindium $[(C_{two\ H5})_3 In]$, is mentioned. these are independent -- or it is mixed and used.

[0009] Next, as 5 group raw materials, ammonia, hydrazine, methylhydrazine, 1, and 1-dimethylhydrazine, 1, 2-dimethylhydrazine, tert butylamine, ethylenediamine, etc. are mentioned. these are independent -- or it is mixed and used. Among these raw materials, since ammonia and a hydrazine do not contain a carbon atom in a molecule, contamination of the carbon to the inside of a semi-conductor is suitable for them few.

[0010] As a p mold dopant used for this 3-5 group compound semiconductor, although Mg, Cd, Zn, Hg, Be, etc. are mentioned, in this, Mg which is easy to build the compound semiconductor of p mold of low resistance is desirable. Since the organometallic compound expressed with general formula $(RC_{five\ H4})_2 Mg$ (R shows hydrogen or a with an or more 1 carbon number [or less 4] low-grade alkyl group here.), such as bis(cyclopentadienyl) magnesium, bis-methylcyclopentadienyl magnesium, bis-ethylcyclopentadienyl magnesium, bis-n-propylcyclopentadienyl magnesium, and bis-i-propylcyclopentadienyl magnesium, has suitable vapor pressure as a raw material of Mg dopant, it is used suitably.

[0011] Si, germanium, and O are used as an n mold dopant used for this 3-5 group compound semiconductor. Si from which it is easy to build the compound

semiconductor of n mold of low resistance, and what has high raw material purity is obtained in this is desirable. As a raw material of Si dopant, a silane (SiH_4), a disilane (Si_2H_6), etc. are used. As a substrate for crystal growth, although sapphire, ZnO, GaAs, Si and SiC, a spinel (MgAl_2O_4), NGO (NdGaO_3), etc. are desirable, since a crystal especially with silicon on sapphire good at transparency and a large area is obtained, it is desirable.

[0012] The example of the layer structure of the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention is shown in drawing 1. Hereafter, it explains using drawing 1. The laminated structures of the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention are the structure where two layers to which it has the layer 3 of n mold and the layer 7 of p mold, and a luminous layer 5 is arranged among both layers, and has a bigger band gap than a luminous layer on both sides of a luminous layer come to touch, and the so-called double hetero structure. Since it has the effectiveness which confines an impregnation charge in a luminous layer, and double hetero structure can make luminous efficiency high, it is useful.

[0013] In this invention, the layer 7 of p mold is the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$, and it is characterized by coming to dope p mold dopant. Thereby, the brightness and luminous efficiency of a light emitting device can be raised. This is considered to be because for the steep doping profile in a junction interface to be obtained by putting AlN into a mixed-crystal component, and considering as specific low concentration. In addition, in the 3-5 group compound semiconductor expressed with a general formula (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.0001 \leq z \leq 0.10$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$, an AlN mixed-crystal ratio may describe that it is $0.0001 \leq z \leq 0.10$ as 10% or less 0.01% or more. The expression of an InN mixed-crystal ratio and a GaN mixed-crystal ratio may describe the value of x and y similarly, respectively.

[0014] An AlN mixed-crystal ratio is 3% or less 0.1% or more 5% or less 0.05% or more still more preferably preferably. An AlN mixed-crystal ratio cannot fully acquire effectiveness of this invention at less than 0.01%. Moreover, if an AlN mixed-crystal ratio exceeds 10%, since it will become difficult for a band gap to become large and to obtain p mold crystal of high carrier concentration, it is not desirable. In the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention, in order to make grid mismatching with a substrate 1 ease, the buffer layer 2 is grown up first, then, the layer 3 of n mold is usually grown up

from the ease of growth, and it is desirable a luminous layer 5 and to grow up p type layer 7 to be the upper part above a luminous layer further. As fundamental structure of LED, although 7 of n type layer 3, a luminous layer 5, and p type layer is enough, luminous efficiency may be able to be improved by Lycium chinense in a non dope layer or a low concentration dope layer between a luminous layer, n type layer, and/or p type layer. In the case of drawing 1, layers 4 and 6 correspond to this.

[0015] In the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention, in order to confine a charge in a luminous layer efficiently, the band gap of two layers which touch a luminous layer is characterized by being larger than the band gap of a luminous layer, and it is desirable that it is specifically large 0.1eV or more. It is 0.3eV or more still more preferably.

[0016] In drawing 1, although there is one layer of p mold, you may be the laminated structure which consists of two or more layers from which the concentration of a dopant, the presentation ratio of 3 group element, etc. differ. However, in this laminated structure, since it is thought that the steep doping profile in a junction interface is obtained, when the closest to the layer of n mold, the effectiveness of this invention is remarkable [the layer of p mold which doped p mold dopant which contains AlN in this invention in a mixed-crystal component]. The thickness of the layer of p mold which doped p mold dopant in this invention has 30A or more desirable 5 micrometers or less. If the thickness of this layer is smaller than 30A, the effectiveness of this invention is not remarkable, and it takes [growth] time amount and is not practical if larger than 5 micrometers. Furthermore, the range of 100A or more 3 micrometers or less of desirable thickness is 200A or more 1 micrometer or less especially preferably.

[0017] As a luminous layer used for the 3-5 group compound semiconductor for light emitting devices of this invention, the 3-5 group compound semiconductor expressed with $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) is useful. When the thing containing aluminum tends to incorporate impurities, such as oxygen, and it uses as a luminous layer, luminous efficiency may fall. In such a case, it is desirable to use what is expressed with the general formula (however, $x+y=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ which does not contain aluminum as a luminous layer. Also in the luminous layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with the general formula $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ which does not include Above aluminum, since a band gap is made to a visible region, 10% or more of thing has a useful InN mixed-crystal ratio for especially a

display application. Moreover, since a band gap is made by less than 10% of thing to an ultraviolet-rays field, an InN mixed-crystal ratio is useful for especially an ultraviolet-rays light emitting device application.

[0018] The lattice constant of this compound semiconductor changes with presentations a lot. The lattice constant of InN is especially larger than about 12% or it to GaN or AlN. For this reason, depending on the presentation of each class of this compound semiconductor, a big difference may arise in the lattice constant between layers. When there is big grid mismatching, it becomes the cause by which a defect may arise into a crystal and crystal quality is reduced. In order to suppress generating of the defect by grid mismatching, according to the magnitude of distortion by grid mismatching, thickness of a layer must be made small. It depends for the range of desirable thickness on the magnitude of distortion.

[0019] When carrying out the laminating of the 3-5 group compound semiconductor expressed with $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (however, $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$) on the 3-5 group compound semiconductor expressed with $\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (however, $y+z=1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$), the thickness with the desirable layer containing In is 5Å or more 500Å or less, and is 5Å or more 90Å or less still more preferably. Luminous efficiency becomes less enough when the thickness of the layer containing In is smaller than 5Å. When larger than 500Å, a defect occurs and luminous efficiency becomes moreover, too enough less. Furthermore, the range of desirable thickness is 5Å or more 90Å or less.

[0020] Moreover, by making thickness of a luminous layer small, since a charge can be confined in a luminous layer at high density, luminous efficiency can be raised. For this reason, even when the difference of a lattice constant is smaller than the above-mentioned example, the desirable thickness of a luminous layer is 5Å or more 500Å or less, and is 5Å or more 90Å or less still more preferably. Luminous efficiency becomes less enough when the thickness of a luminous layer is smaller than 5Å. When larger than 500Å, luminous efficiency becomes moreover, too enough less. A luminous layer may be a layer which consists of two or more layers which function as a luminous layer. As an example as which the layer which consists of two or more layers concretely functions as a luminous layer, the structure where the laminating of the two or more luminous layers is carried out to the layer with a larger band gap than this is mentioned.

[0021] A luminous layer can be made to emit light on wavelength which is different from the band gap of a luminous layer with doping an impurity. Since

this is luminescence from an impurity, it is called impurity luminescence. In impurity luminescence, luminescence wavelength is decided with the presentation of 3 group element of a luminous layer, and an impurity element. In this case, 5% or more of the InN mixed-crystal ratio of a luminous layer is desirable. When an InN mixed-crystal ratio is smaller than 5%, most light which emits light is ultraviolet rays, and cannot sense sufficient brightness.

Luminescence wavelength becomes long as an InN mixed-crystal ratio is increased, and luminescence wavelength can be adjusted from purple to blue and green. As an impurity suitable for impurity luminescence, 2 group element is desirable. In 2 group element, when Mg, Zn, and Cd are doped, since luminous efficiency is high, it is suitable. Especially Zn is desirable. As for the concentration of these elements, 10^{18} - 10^{22}cm^{-3} are desirable. A luminous layer may dope Si or germanium to coincidence with these 2 group elements. Si and the desirable density range of germanium are 10^{18} - 10^{22}cm^{-3} .

[0022] In impurity luminescence, it is difficult for an emission spectrum to become broadcloth generally, and to have luminescence properties which are not desirable -- an emission spectrum shifts as the amount of impregnation charges increases, or the peak of band edge luminescence appears -- and to make luminous efficiency high. For this reason, it is more advantageous to use luminescence between bands, when it is required for the case where high color purity is required, or the narrow wavelength range to centralize luminescence power, or when the component of high luminous efficiency is required. In order to realize the light emitting device by luminescence between bands, the amount of the impurity contained in a luminous layer must be stopped low. About each element of Si, germanium, Mg, Cd, and Zn, three or less [10^{19}cm^{-3}] are [the concentration] desirable still more desirable, and, specifically, all are three or less [10^{18}cm^{-3}].

[0023] In luminescence between bands, the luminescent color is decided by the presentation of 3 group element of a luminous layer. When making light emit by the visible region, 10% or more of an InN mixed-crystal ratio is desirable. When an InN mixed-crystal ratio is smaller than 10%, most light which emits light is ultraviolet rays, and cannot sense sufficient brightness. Luminescence wavelength becomes long as an InN mixed-crystal ratio increases, and luminescence wavelength can be adjusted from purple to blue and green.

[0024] When a luminous layer contains In, thermal stability is not enough and may cause degradation in the inside of crystal growth, or a semi-conductor

process. It is effective to form the protective layer which consists of a 3-5 group compound semiconductor expressed with $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$ (however, $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) in contact with this on a luminous layer for the purpose which prevents degradation of such a luminous layer. In order to give sufficient protection feature, 10% or less of the InN mixed-crystal ratio of a protective layer is desirable, and 5% or more of an AlN mixed-crystal ratio is desirable. Furthermore, an InN mixed-crystal ratio is [an AlN mixed-crystal ratio] 10% or more 5% or less preferably.

[0025] As for the growth temperature of a protective layer, it is still more desirable to grow up at the temperature same [it is the same as the growth temperature of a luminous layer, or / although it is desirable that it is lower than the growth temperature of a luminous layer] in order to avoid the complicatedness of growth actuation as a luminous layer. Since a protection feature becomes less enough [temperature higher than the growth temperature of a luminous layer] as, it is not desirable. As for the conductivity of a protective layer, it is desirable from the field of electrical characteristics that it is p mold. However, by doping an impurity to high concentration, the crystallinity of a protective layer may fall and decline in luminous efficiency may be caused. In such a case, it is necessary to stop low the concentration of the impurity contained in a protective layer. The desirable high impurity concentration in a protective layer is three or less [10^{17}cm^{-3}] especially preferably three or less [10^{18}cm^{-3}] still more preferably three or less [10^{19}cm^{-3}]. The thickness of a protective layer has 10Å or more desirable 1 micrometer or less. If the thickness of a protective layer is smaller than 10Å, sufficient protective effect will not be acquired. Moreover, since luminous efficiency decreases in being larger than 1 micrometer, it is 50Å or more 5000Å or less desirable still more preferably.

[0026]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited to these.

The 3-5 group compound semiconductor of the structure shown in drawing 1 by the example 1MOVPE method was produced, and the light emitting device was produced after this. The substrate carried out organic washing and used what carried out mirror polishing of the sapphire C side. Growth was based on the two-step grown method which uses a low-temperature growth buffer layer. At the substrate temperature of 550 degrees C, hydrogen was made into carrier gas, TMG and ammonia were supplied, and the buffer layer 2 of GaN of 500Å of

thickness was formed. Next, substrate temperature was raised to 1100 degrees C, TMG, ammonia, and silane gas were supplied on this buffer layer 2, 1×10^{19} /of n mold carrier concentration cm³ and the GaN layer 3 of about 3 micrometers of thickness which doped Si were grown up, TMG and ammonia were supplied at the still more nearly same temperature, and 1500A grew the GaN layer 4 of a non dope.

[0027] Next, substrate temperature was lowered to 785 degrees C, carrier gas was changed to nitrogen, 4slm supply of TEG, TMI, and the ammonia was carried out 0.08 sccm 0.04 sccms, respectively, and the In_{0.3} Ga_{0.7} N layer 5 which is a luminous layer was grown up for 70 seconds. Furthermore, at the same temperature, 4slm supply of TEG, TEA, and the ammonia was carried out 0.008 sccm 0.032 sccms, respectively, and the Ga_{0.8} aluminum_{0.2} N layer 6 which is a protective layer was grown up for 10 minutes.

[0028] However, sccm and slm are the units of a gaseous flow rate, 1sccm shows that the gas of the weight which occupies volume of one cc by reference condition per minute is flowing, and 1slm is 1000sccm(s). In addition, since the growth rate for which it asked on the same conditions about this two-layer thickness from the still longer In_{0.3} Ga_{0.7} N layer which carried out time amount growth, and Ga_{0.8} aluminum_{0.2} N layer thickness is a part for part 30A/for 43A/, the thickness called for from the above-mentioned growth time amount is calculable with 50A and 300A, respectively.

[0029] Then, temperature was raised to 1100 degrees C and 5000A grew Ga_{1-x} Al_x N which supplied TMG, TEA, Cp₂ Mg, and ammonia, and doped Mg. The mixed-crystal ratio (x) of AlN calculated from the delivery late of TEA and TMG is 0.4%. After taking out the 3-5 group compound semiconductor sample produced by the above from a fission reactor, 800 degrees C and 20-minute annealing treatment were performed in nitrogen. In this way, the electrode was formed in the obtained sample with the conventional method, and it was referred to as LED. aluminum was used as a nickel-Au alloy and an n electrode as a p electrode. When the current was passed to this LED in the forward direction, clear blue luminescence was shown. The effectiveness in 20mA was 2.2%.

[0030] Instead of the mixed-crystal ratio of example 2AlN being 0.4%, if it removed having grown up Ga_{1-x} Al_x N which doped Mg made into 0.6%, LED was produced like the example 1. When the current was passed to this, clear blue luminescence was accepted and the luminous efficiency in 20mA was 2.6%.

[0031] Instead of the mixed-crystal ratio of example of comparison 1AlN being

0.4%, if it removed having grown up the GaN layer which doped Mg which does not contain AlN, LED for a comparison was produced like the example 1.

Although blue luminescence was accepted when the current was passed to this, the luminous efficiency in 20mA was 1.5%. The forward current dependency of the luminous efficiency of the light emitting device of an example 2 and the example 1 of a comparison is shown in drawing 2. Although, as for the sample produced according to the example-2, it turns out that luminous efficiency is improving by leaps and bounds in the low current region, this can be interpreted as the result to which the standup of p mold carrier concentration of the initial interface of growth became steep by using p layers containing the AlN mixed crystal of this invention.

[0032]

[Effect of the Invention] If p mold compound semiconductor layer with the AlN mixed-crystal ratio of the specific range of this invention is used, since the light emitting device brightness and whose luminous efficiency improved is producible, it is very useful and industrial value is large.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-64419

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	C
21/205			21/205	
29/205			29/205	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-218961

(22) 出願日 平成7年(1995)8月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 小野 啓伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

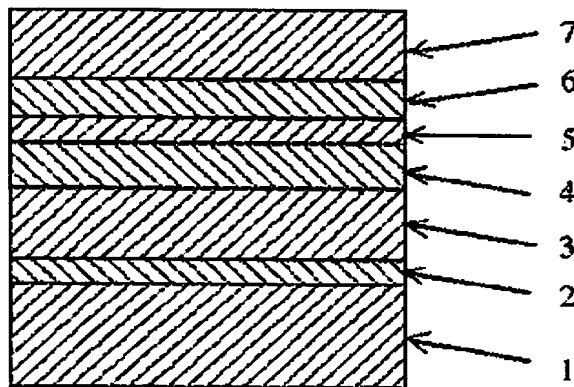
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体及び発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 輝度や発光効率の高い3-5族化合物半導体及びこれを用いた可視又は紫外領域の発光素子を提供する。

【解決手段】 発光層5をこれよりもバンドギャップの大きな2つの層4と6とで挟み、さらにこの外側から一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (但し、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$) で表される3-5族化合物半導体のn型の層3とP型の層7とで挟んだ積層構造の半導体素子である。これを基板1上にバッファ層2を介して積層して発光素子を構成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型の層及びn型の層を有し、発光層が両層の間に配置され、発光層の両側に発光層よりも大きなバンドギャップを有する2つの層が接してなる積層構造を含む発光素子用3-5族化合物半導体において、該p型の層が、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$) で表される3-5族化合物半導体であり、かつp型ドーパントがドーピングされてなることを特徴とする発光素子用3-5族化合物半導体。

【請求項2】 p型の層が複数の層からなり、該複数の層のうちn型の層に最も近い層が、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$) で表される3-5族化合物半導体であることを特徴とする請求項1記載の発光素子用3-5族化合物半導体。

【請求項3】 発光層の層厚が5Å以上500Å以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の発光素子用3-5族化合物半導体。

【請求項4】 発光層に含まれるSi、Ge、Mg、Zn及びCdの各元素の濃度がいずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の発光素子用3-5族化合物半導体。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の発光素子用3-5族化合物半導体を用いたことを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は3-5族化合物半導体及びこれを用いた可視又は紫外線領域における発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、青色の発光ダイオード（以下、LEDと記すことがある。）として一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体を用いたものが利用されている。該化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、InN混晶比（xの値）により黄色から紫、紫外線領域までの波長で発光可能であることから特に短波長発光素子用材料として有用である。

【0003】 発光素子の発光効率を高める方法として、発光層がp型とn型の半導体層の間に配置され、かつ発光層の両側に発光層よりも大きなエネルギーギャップを有する2つの層が接してなる構造、いわゆるダブルヘテロ構造を利用することが広く知られている。ダブルヘテロ構造の素子の性能はp型及びn型層の電気的特性及び結晶品質から大きな影響を受ける。特にp型の化合物半導体はp型ドーパントの活性化率が低いので、発光素子に実用上必要とされる 10^{19} cm^{-3} 以上の高いp型キャ

2

リア濃度を得るためには、 10^{19} cm^{-3} 程度又はそれ以上の高濃度にp型ドーパントをドーピングしなければならない。しかしながら、このような高濃度ドーピングを行なうことによって結晶品質の低下を招く場合があった。また、該化合物半導体に一般的に用いられるp型ドーパントであるMgやZn等の2族元素は結晶中で拡散する傾向が強く、またこれらのドーパントの原料は成長装置との反応性が高いため、接合界面での急峻なドーピングプロファイルを形成することが難しかった。これらの原因により、該化合物半導体を用いて発光効率の高い発光素子を作製することが困難であるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、発光素子の輝度、発光効率を高めることが可能な3-5族化合物半導体及びこれを用いた可視又は紫外線領域における発光素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの問題をみて3-5族化合物半導体を用いた発光素子について種々検討の結果、特定のAlN混晶比のp型3-5族化合物半導体層を用いると、輝度及び発光効率が向上することを見いだし本発明に至った。

【0006】 すなわち、本発明は[1] p型の層及びn型の層を有し、発光層が両層の間に配置され、発光層の両側に発光層よりも大きなバンドギャップを有する2つの層が接してなる積層構造を含む発光素子用3-5族化合物半導体において、該p型の層が、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$) で表される3-5族化合物半導体であり、かつp型ドーパントがドーピングされてなることを特徴とする発光素子用3-5族化合物半導体に係るものである。また、本発明は[2] p型の層が複数の層からなり、該複数の層のうちn型の層に最も近い層が、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$) で表される3-5族化合物半導体であることを特徴とする[1]記載の発光素子用3-5族化合物半導体に係るものである。更に、本発明は[3] 前記[1]又は[2]記載の発光素子用3-5族化合物半導体を用いたことを特徴とする発光素子に係るものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】 3-5族化合物半導体の製造方法としては、分子線エビタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが用いられている。このうちMOVPE法とは、常圧又は減圧中に置かれた基板を加熱して、3族元素を含む有機金属化合物と5族元素を含む原料を気相状態で供給して、基板上で

10

20

30

40

50

熱分解反応をさせ、化合物半導体膜を成長させる方法である。該MOVPE法は大面積であって均一で高品質な該3-5族化合物半導体を成長できる点で有用である。

【0008】MOVPE法による本発明の発光素子用3-5族化合物半導体の製造には、以下のような原料を用いることができる。3族原料としては、トリメチルガリウム $[(CH_3)_3Ga]$ 、以下TMGと記すことがある。]、トリエチルガリウム $[(C_2H_5)_3Ga]$ 、以下TEGと記すことがある。]等の一般式 $R_1R_2R_3Ga$ （ここで R_1, R_2, R_3 は低級アルキル基を示す。）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム $[(CH_3)_3Al]$ 、トリエチルアルミニウム $[(C_2H_5)_3Al]$ 、以下TEAと記すことがある。]、トリイソブチルアルミニウム $[(i-C_4H_9)_3Al]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3Al$ （ここで R_1, R_2, R_3 は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン $[(CH_3)_3N:AlH_2]$ ；トリメチルインジウム $[(CH_3)_3In]$ 、以下TMIと記すことがある。]、トリエチルインジウム $[(C_2H_5)_3In]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3In$ （ここで R_1, R_2, R_3 は前記の定義と同じである。）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独又は混合して用いられる。

【0009】次に、5族原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、1,2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独又は混合して用いられる。これらの原料のうち、アンモニアとヒドラジンは分子中に炭素原子を含まないため、半導体中への炭素の汚染が少なく好適である。

【0010】該3-5族化合物半導体に用いるp型ドーパントとして、Mg、Cd、Zn、Hg、Be等が挙げられるが、このなかでは低抵抗のp型の化合物半導体をつくりやすいMgが好ましい。Mgドーパントの原料としては、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスn-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム、ビスi-プロピルシクロペンタジエニルマグネシウム等の一般式 $(RC)_2Mg$ （ここでRは水素又は炭素数1以上4以下の低級アルキル基を示す。）で表される有機金属化合物が適当な蒸気圧を有するために好適に用いられる。

【0011】該3-5族化合物半導体に用いるn型ドーパントとして、Si、Ge、Oが用いられる。この中で、低抵抗のn型の化合物半導体がつくりやすく、原料純度の高いものが得られるSiが好ましい。Siドーパントの原料としては、シラン (SiH_4) 、ジシラン (Si_2H_6) などが用いられる。結晶成長用基板としては、サファイア、ZnO、GaAs、Si、SiC、

スピネル $(MgAl_2O_4)$ 、NGO $(NdGaO_3)$ 等が好ましいが、特にサファイア基板が透明かつ大面積で良好な結晶が得られるため好ましい。

【0012】本発明の発光素子用3-5族化合物半導体の層構造の例を図1に示す。以下、図1を用いて説明する。本発明の発光素子用3-5族化合物半導体の積層構造は、n型の層3及びp型の層7を有し、発光層5が両層の間に配置され、発光層の両側に発光層よりも大きなバンドギャップを有する2つの層が接してなる構造、いわゆるダブルヘテロ構造である。ダブルヘテロ構造は注入電荷を発光層に閉じ込める効果があるため、発光効率を高くできるので有用である。

【0013】本発明において、p型の層7が、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$ ）で表される3-5族化合物半導体であり、かつp型ドーパントがドーピングされてなることを特徴とする。これにより、発光素子の輝度及び発光効率を向上させることができる。これはAlNを混晶成分に入れ、かつ特定の低濃度とすることにより接合界面での急峻なドーピングプロファイルが得られるためであると考えられる。なお、一般式 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$ ）で表される3-5族化合物半導体において、 $0.0001 \leq z \leq 0.10$ であることを、AlN混晶比が0.01%以上10%以下と記すことがある。 x, y の値についても、同様にしてそれぞれInN混晶比、GaN混晶比の表現で記すことがある。

【0014】AlN混晶比は好ましくは0.05%以上5%以下、更に好ましくは0.1%以上3%以下である。AlN混晶比が0.01%未満では、本発明の効果を充分に得ることができない。また、AlN混晶比が10%を超えると、バンドギャップが大きくなって高いキャリア濃度のp型結晶を得ることが困難になるので好ましくない。本発明の発光素子用3-5族化合物半導体においては、基板1との格子不整合を緩和させるためにバッファ層2をまず成長し、次に成長の容易さから通常n型の層3を成長し、その上方に発光層5、さらに発光層の上方にp型層7を成長することが好ましい。LEDの基本的構造としては、n型層3、発光層5及びp型層の7で充分であるが、発光層とn型層及び／又はp型層の間にノンドープ層又は低濃度ドーピング層をおくことにより発光効率を向上できる場合がある。図1の場合、層4、6がこれに対応する。

【0015】本発明の発光素子用3-5族化合物半導体において、効率良く発光層に電荷を閉じ込めるためには、発光層に接する2つの層のバンドギャップは発光層のバンドギャップより大きいことを特徴とし、具体的には0.1eV以上大きいことが好ましい。さらに好ましくは0.3eV以上である。

5

【0016】図1では、p型の層は1層であるが、ドーパントの濃度、3族元素の組成比等が異なる複数の層からなる積層構造であってもよい。ただし、本発明におけるAlNを混晶成分に含むp型ドーパントをドーピングしたp型の層は、接合界面での急峻なドーピングプロファイルが得られると考えられるため、該積層構造のなかで最もn型の層に近い場合に本発明の効果が顕著である。本発明におけるp型ドーパントをドーピングしたp型の層の層厚は、30Å以上5μm以下が好ましい。該層の層厚が30Åよりも小さいと、本発明の効果が顕著でなく、5μmより大きいと成長に時間がかかり実用的でない。更に好ましい層厚の範囲は、100Å以上3μm以下、特に好ましくは200Å以上1μm以下である。

【0017】本発明の発光素子用3-5族化合物半導体に用いられる発光層としては、 $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体が有用である。Alを含むものは酸素等の不純物を取り込みやすく、発光層として用いた場合、発光効率が下がる場合がある。このような場合には、発光層としてはAlを含まない一般式 In_xGa_yN （ただし、 $x+y=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表されるものを利用することが好ましい。上記Alを含まない一般式 In_xGa_yN で表される3-5族化合物半導体からなる発光層の中でも、InN混晶比が10%以上のものは、バンドギャップを可視部にできるために表示用途に特に有用である。また、InN混晶比が10%未満のものはバンドギャップを紫外線領域にできるため紫外線発光素子用途に特に有用である。

【0018】該化合物半導体の格子定数は、組成により大きく変化する。特にInNの格子定数はGaN又はAlNに対して約12%又はそれ以上大きい。このため、該化合物半導体の各層の組成によっては、層と層との間の格子定数に大きな差が生じることがある。大きな格子不整合がある場合、結晶に欠陥が生じる場合があり、結晶品質を低下させる原因となる。格子不整合による欠陥の発生を抑えるためには、格子不整合による歪みの大きさに応じて層の厚さを小さくしなければならない。好ましい厚さの範囲は歪みの大きさに依存する。

【0019】 Ga_yAl_zN （ただし、 $y+z=1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体上に $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0.1 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ ）で表される3-5族化合物半導体を積層する場合、Inを含む層の好ましい厚さは5Å以上500Å以下であり、更に好ましくは5Å以上90Å以下である。Inを含む層の厚さが5Åより小さい場合、発光効率が充分でなくなる。また500Åより大きい場合、欠陥が発生し、やはり発光効率が充分でなくなる。更に好ましい厚みの範囲は5Å以上90Å以下である。

6

【0020】また、発光層の層厚を小さくすることで、電荷を高密度に発光層に閉じ込めることができるため、発光効率を向上させることができる。このため、格子定数の差が上記の例よりも小さい場合でも、発光層の好ましい厚さは5Å以上500Å以下であり、更に好ましくは5Å以上90Å以下である。発光層の厚さが5Åより小さい場合、発光効率が充分でなくなる。また500Åより大きい場合、やはり発光効率が充分でなくなる。発光層は、発光層として機能する複数の層からなる層であってもよい。具体的に複数の層からなる層が発光層として機能する例としては、2つ以上の発光層がこれよりバンドギャップの大きい層と積層されている構造が挙げられる。

【0021】発光層に不純物をドーピングすることで、発光層のバンドギャップとは異なる波長で発光させることができる。これは不純物からの発光であるため、不純物発光とよばれる。不純物発光の場合、発光波長は発光層の3族元素の組成と不純物元素により決まる。この場合、発光層のInN混晶比は5%以上が好ましい。InN混晶比が5%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、充分な明るさを感じることができない。InN混晶比を増やすにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。不純物発光に適した不純物としては、2族元素が好ましい。2族元素のなかでは、Mg、Zn、Cdをドーピングした場合、発光効率が高いので好適である。特にZnが好ましい。これらの元素の濃度は、 $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。発光層はこれらの2族元素とともにSi又はGeを同時にドーピングしてもよい。Si、Geの好ましい濃度範囲は $10^{18} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0022】不純物発光の場合、一般に発光スペクトルがブロードになり、注入電荷量が増すにつれて発光スペクトルがシフトしたり、バンド端発光のピークが現われてくるなど好ましくない発光特性を有しており、また発光効率を高くすることが難しい。このため、高い色純度が要求される場合や狭い波長範囲に発光パワーを集中させることが必要な場合、又は高い発光効率の素子が必要な場合にはバンド間発光を利用する方が有利である。バンド間発光による発光素子を実現するためには、発光層に含まれる不純物の量を低く抑えなければならない。具体的には、Si、Ge、Mg、Cd及びZnの各元素について、いずれもその濃度が 10^{19} cm^{-3} 以下が好ましく、更に好ましくは 10^{18} cm^{-3} 以下である。

【0023】バンド間発光の場合、発光色は発光層の3族元素の組成で決まる。可視部で発光させる場合、InN混晶比は10%以上が好ましい。InN混晶比が10%より小さい場合、発光する光はほとんど紫外線であり、充分な明るさを感じることができない。InN混晶比が増えるにつれて発光波長が長くなり、発光波長を紫から青、緑へと調整できる。

【0024】発光層がInを含む場合、熱的な安定性が充分でなく、結晶成長中、又は半導体プロセスで劣化を起こす場合がある。このような発光層の劣化を防止する目的のために発光層の上に、これに接してIn, Ga, Al, N (ただし、 $x+y+z=1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$) で表される3-5族化合物半導体からなる保護層を形成することが有効である。充分な保護機能をもたせるためには、保護層のInN混晶比は10%以下が好ましく、AlN混晶比は5%以上が好ましい。更に好ましくはInN混晶比が5%以下、AlN混晶比が10%以上である。

【0025】保護層の成長温度は、発光層の成長温度と同じか、発光層の成長温度よりも低いことが好ましいが、成長操作の煩雑さを避けるために、発光層と同じ温度で成長するのが更に好ましい。発光層の成長温度よりも高い温度では保護機能が充分でなくなるので好ましくない。保護層の導電性は、p型であることが電気的特性の面からは好ましい。しかし、不純物を高濃度にドーピングすることにより保護層の結晶性が低下し、発光効率の低下を招く場合がある。このような場合、保護層に含まれる不純物の濃度は低く抑える必要がある。保護層中の好ましい不純物濃度は、 10^{19} cm^{-3} 以下、更に好ましくは 10^{18} cm^{-3} 以下、特に好ましくは 10^{17} cm^{-3} 以下である。保護層の膜厚は10Å以上1μm以下が好ましい。保護層の膜厚が10Åより小さいと充分な保護効果が得られない。また1μmより大きい場合には発光効率が減少するので好ましくなく、更に好ましくは、50Å以上5000Å以下である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

MOVPE法により図1に示す構造の3-5族化合物半導体を作製し、これから発光素子を作製した。基板はサファイアC面を鏡面研磨したものを有機洗浄して用いた。成長は低温成長バッファー層を用いる2段階成長法によった。基板温度550℃で、水素をキャリアガスとし、TMGとアンモニアを供給して膜厚500ÅのGaNのバッファー層2を形成した。次に基板温度を1100℃まで上げ、該バッファー層2の上に、TMG、アンモニア、及びシランガスとを供給して、Siをドーピングしたn型キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、膜厚約3μmのGaN層3を成長し、更に同じ温度にてTMG、アンモニアを供給して、ノンドープのGaN層4を1500Å成長した。

【0027】次に、基板温度を785℃まで下げ、キャリアガスを窒素に換え、TEG、TMI及びアンモニアをそれぞれ0.04sccm、0.08sccm、4slm供給して、発光層であるIn_{0.5}Ga_{0.5}N層5を

70秒間成長した。更に、同じ温度にてTEG、TEA及びアンモニアをそれぞれ0.032sccm、0.008sccm、4slm供給して、保護層であるGa_{0.5}Al_{0.5}N層6を10分間成長した。

【0028】ただし、sccm及びslmは気体の流量の単位で、1sccmは1分当たり標準状態で1ccの体積を占める重量の気体が流れていることを示し、1slmは1000sccmである。なおこの2層の層厚に関しては、同一の条件で更に長い時間成長させたIn_{0.5}Ga_{0.5}N層、Ga_{0.5}Al_{0.5}N層の厚さから求めた成長速度が43Å/分、30Å/分であるので、上記成長時間から求められる層厚はそれぞれ50Å、300Åと計算できる。

【0029】この後、温度を1100℃まで上げ、TMG、TEA、Cp₂Mg、及びアンモニアを供給してMgをドーピングしたGa_{1-x}Al_xNを5000Å成長した。TEAとTMGの供給比から求めたAlNの混晶比(x)は、0.4%である。以上により作製した3-5族化合物半導体試料を反応炉から取り出したのち、窒素中で800℃、20分アニール処理を施した。こうして得た試料に常法により電極を形成し、LEDとした。p電極としてNi-Au合金、n電極としてAlを用いた。このLEDに順方向に電流を流したところ、明瞭な青色発光を示した。20mAでの効率は2.2%であった。

【0030】実施例2

AlNの混晶比が0.4%のかわりに、0.6%としたMgをドーピングしたGa_{1-x}Al_xNを成長したことを除いては実施例1と同様にしてLEDを作製した。これに電流を流したところ、明瞭な青色の発光が認められ、20mAでの発光効率は2.6%であった。

【0031】比較例1

AlNの混晶比が0.4%のかわりに、AlNを含まないMgをドーピングしたGaN層を成長したことを除いては実施例1と同様にして、比較用のLEDを作製した。これに電流を流したところ、青色の発光が認められたが、20mAでの発光効率は1.5%であった。図2に、実施例2と比較例1の発光素子の発光効率の順方向電流依存性を示す。実施例2によって作製した試料は、低電流域で発光効率が飛躍的に向上していることがわかるが、これは、本発明のAlN混晶をふくむp層を用いることにより成長初期界面のp型キャリア濃度の立ち上がりが急峻になった結果と解釈できる。

【0032】

【発明の効果】本発明の、特定の範囲のAlN混晶比をもつp型化合物半導体層を用いると、輝度及び発光効率の向上した、発光素子が作製できるため、きわめて有用であり工業的価値が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に関わる発光素子用3-5族

化合物半導体の構造を示す図。

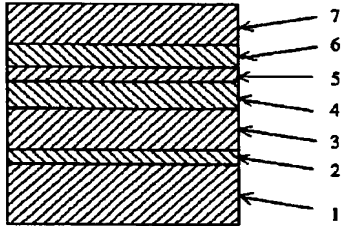
【図2】実施例2と比較例1の発光素子の、電流と発光効率の関係を示す図。

【符号の説明】

1……基板

2……バッファ層

【図1】



* 3……n型の層

4……ノンドープ層

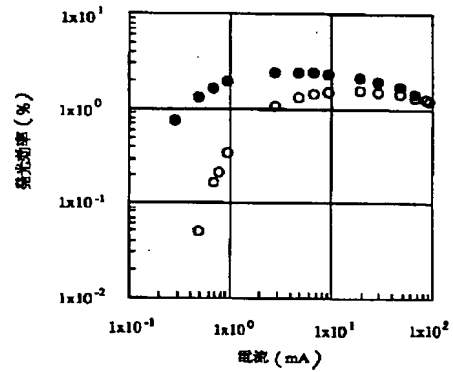
5……発光層

6……ノンドープ層（保護層）

7……p型の層

*

【図2】



● 実施例2 AlN混晶比0.6%

○ 比較例1 AlN混晶比0%